

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63275607 A**(43) Date of publication of application: **14 . 11 . 88**

(51) Int. Cl.

C08F 20/06
C08F 2/10
C08F 2/16

(21) Application number: **62111191**(22) Date of filing: **07 . 05 . 87**(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**

(72) Inventor:
TANAKA KENJI
FUJIURA YOJI
SUMIYA TAKASHI

(54) MANUFACTURE OF WATER-ABSORPTIVE RESIN**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a water-absorptive resin excellent in absorbing power under pressure, by polymerizing an aqueous solution or an aqueous dispersion of copolymerizable monomers comprising a (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and a crosslinking agent in a specific concentration by strongly heating at above a specified temperature.

CONSTITUTION: An aqueous solution or an aqueous dispersion of copolymerizable monomers comprising an

acrylate and/or a methacrylate (A), acrylic acid and/or methacrylic acid (B) and a crosslinking agent (C) as essential components is polymerized by heating, if desired, in the presence of a polymerization initiator to obtain a water-absorptive resin. The polymerization is carried by adjusting the concentration of the copolymerizable monomer to 65wt% or more and strongly heating the aqueous solution or the aqueous dispersion to 90°C or above. It is particularly preferred that the acrylate and/or the methacrylate is a potassium salt.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-275607

⑬ Int.Cl.⁴C 08 F 20/06
2/10
2/16

識別記号

MLT
MBC
MBF

庁内整理番号

8620-4J
7224-4J
7224-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂の製造法

⑯ 特 願 昭62-111191

⑰ 出 願 昭62(1987)5月7日

⑱ 発 明 者 田 中 健 治 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 藤 浦 洋 二 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 住 谷 隆 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 系田 製

[従来の技術]

従来、アクリル酸の水溶性塩および／またはメタクリル酸の水溶性塩とアクリル酸および／またはメタクリル酸と架橋剤とを濃度10～60重量%で水性媒体中で共重合させ、高吸水性ヒドロゲルを製造する方法がある。(たとえば特開昭56-147809号公報)。

[発明が解決しようとする問題点]

しかし、このものは常圧下ではある程度の吸収能を有するものの、加圧下における吸収能が低いという問題点がある。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、加圧下における吸収能のすぐれた吸水性樹脂の製造法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は (A)アクリル酸塩および／またはメタクリル酸塩、(B)アクリル酸および／またはメタクリル酸ならびに (C)架橋剤を必須成分とする共重合性単量体の水溶液または水分散液を、必要により重合開始剤の存在下に、加熱して重合

1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

1. (A)アクリル酸塩および／またはメタクリル酸塩、(B)アクリル酸および／またはメタクリル酸ならびに (C)架橋剤を必須成分とする共重合性単量体の水溶液または水分散液を、必要により重合開始剤の存在下に、加熱して重合させ、吸水性樹脂を製造するにあたり、共重合性単量体の濃度を65重量%以上とし、90℃以上に強制加熱して重合を行わせることを特徴とする吸水性樹脂の製造法。

2. アクリル酸塩および／またはメタアクリル酸塩がカリウム塩である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は吸水性樹脂の製造法に関する。

させ、吸水性樹脂を製造するにあたり、共重合性単量体の濃度を65重量%以上とし、90℃以上に強制加熱して重合を行わせることを特徴とする吸水性樹脂の製造法である。

本発明において、(A)アクリル酸塩および/またはメタクリル酸塩〔(メタ)アクリル酸塩と略記。以下同様の記載を用いる。〕としては、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウムなどの塩)、アンモニウム塩およびアミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩; トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など)およびこれらの二種以上があげられる。

これらのうちで好ましいものは、高濃度の水溶液または水分散液が容易に作成できる点から(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩、とくに好ましくは、カリウム塩であり、65%濃度以上の高濃度水溶液の作成が可能となる。

- (メタ)アクリル酸エステル〔ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸との反応によって得られる〕など。

③カルバミルエステル:

ポリイソシアネート〔トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、およびNCO基含有プレポリマー(上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られる)など〕とヒドロキシル基含有モノマーとの反応によって得られるもの、たとえば上記ポリイソシアネートとヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

④ジ-またはポリ-ビニル化合物:

ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど。

⑤ポリオール類のジ-またはポリ-(メタ)アリルエーテル:

(C)架橋剤としては少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物(1)および少なくとも1個の重合性二重結合を有しかつ単量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物(2)があげられる。

化合物(1)の例としては下記のものがある。

①ビス(メタ)アクリルアミド:

N,N'-アルキレン(C₁~C₆)ビス(メタ)アクリルアミドたとえばN,N'-メチレンビスアクリルアミド。

②ポリオール類と不飽和モノ-またはポリ-カルボン酸とのジ-またはポリ-エステル:

ポリオール類(エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなど)のジ-またはトリ-(メタ)アクリル酸エステル; 不飽和ポリエステル(上記ポリオール類とマレイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる); およびジ-またはポリ-

ポリオール類(アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオール、炭水化物など)のジ-またはポリ-(メタ)アリルエーテルたとえばポリエチレングリコールジアリルエーテル、アリル化デンブ、アリル化セルロース。

⑥ポリカルボン酸のジ-またはポリ-アリルエステル:

ジアリルフタレート、ジアリルアジベートなど。

⑦不飽和モノ-またはポリ-カルボン酸とポリオールのモノ(メタ)アリルエーテルとのエステル:

ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルなど。

⑧アリロキシアルカン類:

テトラアリロキシエタンなど。

化合物(2)の例としては(メタ)アクリル酸および/またはその他の共重合性単量体と反応性の基たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基

と反応性の基（ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基など）を含むエチレン性不飽和化合物があげられる。

具体的には非イオン性基含有不飽和化合物たとえばヒドロキシル基含有不飽和化合物〔N-メチロール（メタ）アクリルアミドなど〕およびエポキシ基含有不飽和化合物〔グリシジル（メタ）アクリレートなど〕；ならびにカチオン性基含有不飽和化合物、たとえば4級アンモニウム塩基含有不飽和化合物〔N,N,N-トリメチル-N-（メタ）アクリロイロキシエチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-（メタ）アクリロイロキシエチルアンモニウムクロライドなど〕、および3級アミノ基含有不飽和化合物〔（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルなど〕などがあげられる。

架橋剤のうちで好ましいものはビス（メタ）アクリルアミド、ポリオール類と不飽和モノカルボン酸とのジまたはポリエステルおよびアリロキシアルカンであり、とくに好ましいものはN,N-メ

ルキル（C₁～20）エステル、芳香族ビニル炭化水素（スチレンなど）、脂肪族ビニル炭化水素（エチレン、プロピレン、ブテンなど）、不飽和ニトリル類（アクリロニトリルなど）があげられる。

これらのうち好ましいものは水溶性単量体であり、とくに好ましいものはカルボキシル基またはスルホン酸塩基を有する単量体である。

（メタ）アクリル酸塩と（メタ）アクリル酸のモル比は通常95:5～20:80、好ましくは90:10～40:60である。（メタ）アクリル酸塩のモル比が20未満では樹脂の吸水能が低く、95を越えると、樹脂のpHが高すぎて安定性の面で問題がある。架橋剤の量は全共重合性単量体の重量に基づいて通常0.001～1%、好ましくは0.01～0.5%である。架橋剤の量が0.001%未満では得られた樹脂は、吸水時のゲル強度が小さくゾル状となる。一方、1%を越えると逆にゲル強度が過大となり吸水能が低下する。

（メタ）アクリル酸塩と（メタ）アクリル酸の

チレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびテトラアリロキシエタンである。

（メタ）アクリル酸塩および（メタ）アクリル酸とともに必要により他の共重合性水溶性単量体および非水溶液単量体を使用することができる。水溶性単量体としては他のカルボキシル基または塩形基を有する単量体〔無水マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸ナトリウム塩、マレイン酸メチルアミン塩など〕、スルホン酸塩基を有する単量体〔スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スチレンスルホン酸メチルアミン塩、（メタ）アクリル酸スルホプロピルナトリウム塩、（メタ）アクリル酸スルホプロピルジエタノールアミン塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩など〕、アミド基を有する単量体〔（メタ）アクリルアミドなど〕、リン酸モノエステル単量体などがあげられる。

非水溶性単量体としては、不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸などのポリカルボン酸〕のア

合計量は全共重合性単量体の重量に基づいて通常70%以上、好ましくは80～100%である。

この合計量が70%未満では加圧下の吸水能が低下する。

他の共重合性単量体の量は水溶性単量体の場合、全共重合性単量体の重量に基づいて通常30%以下、好ましくは20%以下である。非水溶性単量体の場合は通常20%以下、好ましくは10%以下である。

本発明において、吸水性樹脂を製造するに際し水溶液または水分散液中の共重合性単量体の濃度は、重量基準で、65%以上、好ましくは65%～90%であることが必要である。単量体の濃度が65%未満の場合には生成樹脂の、加圧下における吸収能が低いものになる。

水溶液または水分散液は共重合性単量体〔(A)、(B)、(C) 必要により他の単量体〕を水または水と水溶性有機溶剤（メタノール、エタノール、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど）の混合溶剤、好ましくは水に溶解または分散することにより得られる。

必要により用いられる重合開始剤としてはアゾ化合物〔アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソプロチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライドなど〕、無機過酸化物(過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸リチウムなど)、有機過酸化物(過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなど)、レドックス触媒(アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウムのアスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物などの組み合わせよりなるもの)があげられる。上記重合開始剤は2種以上併用してもよい。

重合用開始剤の量は全共重合性単量体の重量に基づいて通常0.001~5%、好ましくは0.01~1%である。

重合は水溶液または水分散液を90℃以上、好ましくは110~180℃に強制加熱して行なわせることが必要である。90℃以上に強制加熱を行わない

場合、たとえば重合開始温度が90℃未満で重合熱により反応温度を100~130℃程度に上昇した場合には加圧下における吸収能の低い樹脂しか得られない。また吸水時にママコを生じやすく拡散速度の低い樹脂となる。

重合方法としてはドラムドライヤーなどの使用による薄膜重合法があげられる。具体的には共重合性単量体の水溶液または水分散液を重合開始温度が、90℃以上になるように通常90~200℃の温度に加熱されたドラムドライヤーの回転面に薄膜になるような状態に散布または延展し、重合させるとともに乾燥を行わせる。

ドラムドライヤーの他に水溶液または水分散液を薄膜として拡げて加熱重合させるような装置、たとえば加熱された移動式ベルトや回転円盤をそなえた装置や、あらかじめトレイやバットに延展した後に外部加熱された重合・乾燥ゾーンを通過させることのできる装置などが使用できる。

また、共重合性単量体の水溶液または水分散液を窒素、炭酸ガス、ヘリウムなどの不活性ガスの、

重合開始温度が90℃以上になるような通常100~200℃の温度に加熱された加熱媒質中に噴霧し、重合させるとともに乾燥を行わせる。

これらの重合の時間は通常数秒~数分である。また乾燥工程はとくに必要としない。

得られた吸水性樹脂は20g/cm²の加圧下で自重の10倍以上の1%食塩水を吸収する能力をもつ。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例中の吸水性樹脂の1%食塩水の常圧下吸収能は通常のティーバック法に基づいて測定した。一方、加圧下吸収能は、面積が1cm²のナイロンメッシュ(250メッシュ)上に樹脂を0.2gを均一に広げた後、上部より分銅を置いて20g/cm²の加圧状態とし、下部のナイロンメッシュ側より1%食塩水を連続的に接触させる。60分間吸収させた後に吸水ゲルの重量を測定し、下式で加圧下吸収能を求めた。

加圧下吸収能(g/g)=(吸水ゲルの重量)×5-1

拡散速度は、樹脂2gを底面積100cm²のシャーレーの中に均一に広げ、上部中央から50mlの1%食塩水を10秒間で静注して、食塩水がすべて吸収されるまでの秒数を測定した。ママコを生成しやすい樹脂程、吸収完了までに時間を要する。

なお、実施例中の部は重量部である。

実施例1

アクリル酸カリウム115部、アクリル酸25部：N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.05部および2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド0.05部を水60部に添加し70%濃度の水溶液を調整した。この水溶液を、表面温度が130℃となる様に加熱したドラムドライヤー(回転数0.2rpm)以上に延展し大気雰囲気下で薄膜共重合した。乾燥した固体共重合体をスクレーパーで連続的に掻き取り、水分3.2%の吸水性樹脂を得た。このものを32~145メッシュの粒度に粉碎し、常圧下および加圧下吸収能、拡散速度を測定した結果を第1表に示す。

実施例2~6

実施例1において調整される共重合性単量体の濃度、架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)の使用量およびドラムドライヤーの表面温度のいずれか少なくとも1種を第1表に示す通りに変化させ、同様にして吸水性樹脂を得た。これらの性能測定結果を第1表に併記した。

第1表(1)

実施例		1	2	3
重合条件	濃度(%)	70	65	70
	架橋剤量(部)	0.05	0.05	0.05
	重合温度(℃)	130	130	130
吸収能(g/g)	常圧下	57	54	56
	加圧下	23	21	20
拡散速度(秒)		8	9	11

第1表(2)

実施例		4	5	6
重合条件	濃度(%)	70	70	70
	架橋剤量(部)	0.05	0.02	0.1
	重合温度(℃)	160	160	160
吸収能(g/g)	常圧下	55	61	46
	加圧下	26	16	28
拡散速度(秒)		6	16	4

比較例1

実施例1において水を210部使用し、40%濃度の水溶液を調整した。この水溶液を実施例1と同様の装置で薄膜共重合して吸水性樹脂を得た。このものの性能測定結果を第2表に併記した。

比較例2

実施例1においてドラムドライヤーの表面温度を80℃とする以外は全く同様の方法で重合体を得た。このものの水分含量は15.2%であり、更に加熱乾燥が必要であった。加熱乾燥して得られた樹脂の性能測定結果を第2表に併記した。

第2表

吸水性樹脂	吸収能(g/g)		拡散速度(秒)
	常圧下	加圧下	
実施例 7	54	20	9
実施例 8	45	22	8
実施例 9	46	18	12
比較例 1	47	7	32
比較例 2	50	4	300以上

実施例7

実施例1においてアクリル酸カリウム115部にかえて、アクリル酸カリウム100部およびスチレンスルホン酸ナトリウム28部使用し、実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。このものの性能測定結果を第2表に示す。

実施例8

実施例1においてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.05部にかえて、トリメチロールプロパントリアクリレート0.1部を使用し、2,2'アソビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド0.05部にかえて過硫酸カリウム0.05部を使用する以外は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。このものの性能測定結果を第2表に示す。

実施例9

実施例1と同様にして調整した70%濃度の水溶液を、150℃に加熱された窒素ガスが対流しているスプレードライヤー内に噴霧することにより吸水性樹脂を得た。このものの性能測定結果を第2表に示す。

[発明の効果]

本発明により下記の効果をもつ吸水性樹脂を製造することができる。

- (1) 加圧下における吸収能の高い樹脂を製造することができる。

紙おむつなどの衛生材料では赤ちゃんの体重がかかることから常圧下の吸収能よりも、加圧下の吸収能が重要である。従来のもの、たとえば(メタ)アクリル酸塩と(メタ)アクリル酸と架橋剤とをモノマー濃度10~60%の水溶液として、100℃以上に加熱して製造したものとか、アクリル酸カリウム塩と水混和性ジビニル化合物とをモノマー濃度55~80%の水溶液として重合開始温度を50~85℃にして外部加熱することなく、重合熱により水分を気化させることにより製造したものでは加圧下における吸収能の高いものは得られなかった。

しかるに本発明によれば加圧下における吸収能のすぐれたものが得られる。

- (2) 被吸収液と接触してもママコを生成しない。
したがって拡散速度、吸収速度の良好な樹脂
が得られる。
- (3) 紙おむつなどの衛生材料に適用した場合、
ドライタッチ性の向上、モレの低減などの効
果があり、高品質のものが得られる。
- (4) 重合、乾燥が数分という極めて短時間で完
了し、製造コストが安価である。

上記効果を奏することから本発明により得られ
た樹脂は吸収性当材、衛生材料（子供用および大
人用の紙おむつ、生理用ナプキン、衛生綿、包帯、
失禁用パッド、母乳パッド、紙タオルなど）など
の人体に接する用途；油中の水の分離剤；その他
の脱水または乾燥剤；植物や土壌などの保水剤；
ヘドロ凝固剤；内装建材に使用した結露防止剤な
どの産業用途に有用である。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

